

⑩ Int. Cl.

⑪ 日本分類

⑫ 日本国特許庁

⑬ 特許出願公告

O 08 g 22/16  
O 08 g 22/44  
O 08 g 41/00  
O 07 c 87/56

25(5) G 1  
26(5) G 111.3  
26(5) G 12  
16 D 21  
25(1) D 52

## 特 許 公 報

昭49-35078

⑭ 公告 昭和49年(1974) 9月 19日

発明の数 2

(全 6 頁)

1

## ⑮ ポリウレタン組成物の製造方法

⑯ 特 願 昭44-96577

⑰ 出 願 昭43(1968) 9月19日

⑱ 特 願 昭43-67540の分割

⑲ 発 明 者 ゲンザー・クルト・ヘツシエル  
アメリカ合衆国デラウェア州ウィ  
ルミントン・フォークウツズ・ド  
ックウツドレイン2007

⑳ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモ  
アス・アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国デラウェア州ウィ  
ルミントン98 マーケツトスト  
リート1007

㉑ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

## 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン組成物の製法に関するものであり、そして特に該組成物の製造に於いて特願昭43-67540号に記載されているアミン硬化剤を使用することに関するものである。

我々の先の出願(特願昭44-86088号)には液状の末端イソシアネートプレポリマーを適度の反応性を有する優秀な硬化剤であるジアミン類の混合物と反応させる方法が記載されている。生成したポリウレタン生成用組成物は鑄込成型可能であり、或いは気泡化されることもでき次に噴霧して物質を被覆することもできる。該方法は、二種のモノアミン類、すなわちアニリン及び2-クロルアニリン(0-クロルアニリン)を鉍酸の存在下でホルムアルデヒドと反応させることにより得られたアミン硬化剤を用いて実施され、その際アニリン対2-クロルアニリンのモル比は0.1~4.0:1であり、全アミン類対ホルムアルデヒドのモル比は少なくとも1.4:1であり、或いは鑄込成型可能なポリウレタン用の硬化剤を製造するには少なくとも1.6:1であり、そして最も好ま

2

しくは1.65:1.9:1である。従つて該明細書の方法によると2-クロルアニリンはアミン混合物の20~約90モル%を構成でき、そしてアニリンは80~約10モル%を構成できる。

我々はアミン硬化剤の製造に於いて0-トリルイジン(2-メチルアニリン)を使用することでもできるということをここに見出した。この化合物は2-クロルアニリン又はアニリンの代りに大量に(アミン混合物の80モル%まで)使用できる。

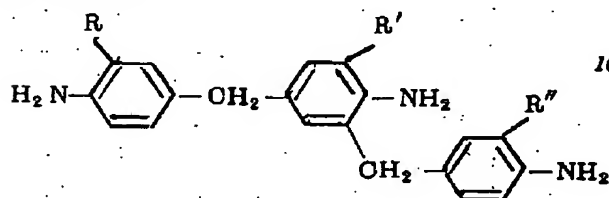
我々はまた、もし全アミン類対ホルムアルデヒドの比が1.8を越えないから、混合物中で90モル%以上の2-クロルアニリンを使用すること(すなわち10モル%以下の0-トリルイジンを使用すること)が可能であることも見出した。

本発明はイソシアネート末端プレポリマー又はポリイソシアネートとポリオールとの混合物をアミン硬化剤により硬化させることによるポリウレタン組成物の製造方法を提供するものであり、ここで該アミン硬化剤はモノアミン反応物を鉍酸の存在下でホルムアルデヒドと縮合させることにより得られ、その際該モノアミン反応物は20~100モル%の2-クロルアニリン、0~80モル%の0-トリルイジンからなっており、モノアミン反応物対ホルムアルデヒドのモル比は1.3~1.9:1であるがモノアミン反応物が90%以上の2-クロルアニリンからなっている時は1.8:1を越えない。鉍酸対モノアミン反応物のモル比が0.5~2.0:1であることが好ましい。

換言すれば、存在している2-クロルアニリン1モル当り0.0~約4.0モルの0-トリルイジンを使用できる。本発明で使用される硬化剤は1又はそれ以上のジアミン類、関連したトリアミン類及びそれより高次のポリアミン類を異つた割合で含む混合物であると信じられる。存在することが出来るジアミン類は前記出願と同様に4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-メチレンビス(2-クロルアニリン)及び3-クロル-4,4'-

3

ジアミノジフェニルメタンであり、さらに本発明に従つて、4, 4'-メチレンビス(2-メチルアニリン)、3-クロル-3'-メチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン及び3-メチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンも存在すること  
5  
ができる。トリアミン類は次の構造(但しR, R'及びR''はH, Cl又はメチルである)を持つと信じられる。



これより高次のポリアミン類はトリアミン類に対して提案されたものに類似した構造を持つものと  
15  
信じられる。

該組成物は2-トルイジンがモノアミン反応物中に含有され得ること以外は特願昭42-32921号及び特願昭44-86088号で示されている  
20  
方法により製造できる。使用される鉱酸の量は前記の出願で記載されている通りである。

所望の性質を有する硬化剤を得るためには、モノアミン類、すなわち2-クロルアニリン及びo-トルイジンの各モル比を調節することが大切で  
25  
ある。アミン組成物中で使用される2-クロルアニリンの量が増加するにつれて、生成物はより高温で溶融しそしてより速く結晶化する。10-モル%より少ない量のo-トルイジンが使用され、そしてホルムアルデヒドに対する全モノアミンのモ  
30  
ル比が約1.8~1.9又は2.0の範囲内であるとき、生成物は大量の4, 4'-メチレンビス(2-クロルアニリン)を含有しており、その結果それはより高温で溶融し、より速やかに結晶化し、そしてそれは純4, 4'-メチレンビス(2-クロル  
35  
アニリン)と反応性がわずかしち異なつていない。この結果を補うために、o-トルイジンがアミン組成物の10-モル%より少ないときには、全アミン対ホルムアルデヒドのモル比は、約1.8を越えないように低く調節される。2-トルイジン対2  
40  
-クロルアニリンのモル比が特定された範囲内で増加するにつれ、アミン混合物の反応性及びトリ-及びポリアミン類の濃度、及びその粘度は増加する。この結果、縮合生成物の粘度は増加する。

4

2-トルイジン対2-クロルアニリンのモル比が大きくなればなるほど、結晶化の傾向及び結晶化速度は小さくなる。もしアミン組成物中で20-モル%より少ない2-クロルアニリンが使用されると、存在するアニリン及びo-トルイジンの相対的割合に依り、純4, 4'-メチレンシアニリン、3-メチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン又は4, 4'-メチレンビス(2-メチルアニリン)からのものと反応性がわずかしち異ならな  
10  
い生成物が得られた。

アニリンを反応物として使用する際、2-クロルニトロベンゼンを普通の鉄又は水素還元することにより生成物を分別蒸留せず直接得られる粗2-クロルアニリンを使用することはしばしば商業的に有利である。この代表的な方法は米国特許第3073865号で与えられている。このタイプの粗2-クロルアニリンは15%以上のアニリン及び約2%以下の還元過程中に生成される非揮発性タール状物質を含有している。粗2-クロルアニリン中のアニリンの量を考慮して、他の出所から加えられるアニリン(もしあるなら)の量を対応して減らす。

全モノアミン対ホルムアルデヒドのモル比が2:1に近い場合において、アニリンと2-クロルアニリンとの均等モルの混合物から製造される縮合生成物は、かなりの量の3-クロル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを含んでいる。全アミン対ホルムアルデヒドのモル比が2:1に近い場合において、2-クロルアニリンと2-トルイジンとの均等モルの混合物から製造される縮合生成物は、かなりの量の3-クロル-3'-メチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを含有している。3-クロル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンに富んだジアミン留分は相当する縮合生成物の真空蒸留により、融点77~79°Cの結晶性物質として容易に得られ、ついで弱酸で分別抽出すると実質的に純粋な3-クロル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを得ることができる。融点は再結晶により82~83°Cに上げることができる。約84~100°Cの融点範囲を有する3-クロル-3'-メチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンに富んだジアミン留分が真空蒸留により得られる。

両方の化合物はウレタンプレポリマーに対する

5

有用な硬化剤であるが、本発明の他の硬化剤に比べて急速に結晶化するという欠点を持っている。

全アミン対ホルムアルデヒドのモル比が1.3以下に落ちると、縮合生成物は非常に高濃度のポリアミンを含有し、粘度が高くなりすぎて簡単な製造や実際の使用ができない。実際、ある種の目的、例えば鋳込成型可能なポリウレタンの製造には、この比は1.6より大きくすべきである。この比が2.0以上の場合には縮合生成物中でジアミン類が支配的であり、そして急速な結晶化を防ぐために10 充分なトリー及びポリアミド類が存在しない。

2-クロルアニリンに対するオ-トルイジンのモル比0.1~1.0を使用すると好ましい。ホルムアルデヒドに対する全アミン類のモル比1.65~1.9を使用すると好ましい、というのは1.9より15 低い比では組成物はより高い粘度及び結晶化に対するより大きな抵抗性を有している。好適な組成物の粘度は、プレポリマー類のそれにつり合い、或いは近く、そのことは硬化剤とプレポリマーの混合を容易にする。好適範囲の反応物を使用する20 反応混合物の組成物は、縮合及び再配列の完結後に本質的に所望のジ-及びポリアミン混合物からなり、水蒸気又は真空蒸留が通常必要でないような少量の未反応モノアミン類を含んでいる。ホルムアルデヒドに対するモノアミンのモル比が1.6525 より大きいときは、三種のモノアミン類全部を使用することがしばしば望ましい。というのは生成物は、二種又は一種のモノアミンを使用したときよりも低い融点を通常有しているからである。

米国特許第2850464に記載の方法は、水30 で発泡されたプレポリマー系でのポリウレタンフォームの製造におけるポリアミンの使用を一般的に示している。類似の方法で、通常はポリオールによつて供給される活性水素の一部をポリアミンで置き換えることによつて半-プレポリマー及び35 ワン-ショット法でのフォームの製造にポリアミンを使用できる。

本発明のアミン混合物が柔軟性のある又は硬いフォームを製造するのに有利に使用出来るのに対し、それらは適度の密度を持つて自己一皮膜形成40 性、半-硬質の鋳込成形されたフォーム物品の製造に特に有益であることがわかった。このような物品は自動車の内装及び外装部品として有用である。これらの成形されたフォーム全体の密度は一

6

般的なポリウレタンフォームで知られているように膨脹剤の量を調節することにより加減できる。表皮の厚さは成形温度を低め及び/又は型の熱容量及び熱伝導性を増すことにより増加させうる。本発明のアミン混合物を含んだ半-硬質フォームの形成はゲル強度を急速に増大させて揮発性膨脹剤の効果的な利用に導き、また急速な離型を可能にする。しかしながら、ゲル化は完全な膨脹を妨げるような具合に早目には起らない、それに対し先行技術のジアミン、例えば4,4'-メチレンジアニリン及び4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)を用いる場合には起つていた。本願のアミン混合物を使用して製造した自己一皮膜形成性成形物品は正確に成形表面を再生する。該成形物品の表皮部分はより密度の低い内部部分から分離する傾向は何ら示さない。上記の如く、本発明のアミン混合物で硬化せしめたフォームの圧縮変形は先行技術のジアミンで硬化せしめたフォームのそれより低い。

本発明のアミン硬化剤は、本質的に従来のジアミン硬化剤の場合と同じ方法で用いられる。これらはポリエーテル又はポリエステルグリコール類のいずれかに基づく末端イソシアネートプレポリマー類の硬化によりポリウレタンフォーム及び成形エラストマーの製造に特に有用である。特願昭44-86088号で記載の方法で硬化物及びポリウレタンフォームを製造するために該硬化剤を使用できる。しかしながら、フォームを製造する場合、ホルムアルデヒドに対する全アミンの比の下限は、前記出願の1.4ではなくて1.3であつてよい。そして2-クロルアニリンが使用される只一つのアミンであるとき、この比は1.8を越えるべきではない。ある場合、特にアミン硬化剤が非常に粘性であるときには、酸の中和後にポリオールを硬化剤反応混合物に加えることは有利である。この方法は中和された反応物質から粘度の高いアミン硬化剤を分離するのをしばしば容易にする。

以下の実施例において部及びパーセントは特に断らない限り重量表示とする。

次の末端イソシアネートプレポリマーを実施例において使用する。

プレポリマーAは数平均分子量約1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール1モルを1.6モルの2,4-トリレンジイソシアネートと

反応させることによつて作られる。これは遊離—  
NCO含量約4.1%で、50°Cにおけるブルック  
フィールド (Brookfield) 粘度が約6200  
cps である。

硬化物は次の方法によつて得られる。アミン硬  
化剤及びプレポリマーを混合する前に秤量し、そ  
の温度を実施例で指示された温度に調整する。プ  
レポリマーを容器の中に入れ、液体硬化剤を出来  
るだけ急速に攪拌しながら添加する。攪拌は混合  
物が均一になるまで続け、この時混合物を予熱さ  
れた、試験体を形成するために設計された鋳型中  
に注加する。鋳込成型用材料の硬化はオープンモ  
ールド法の場合にはオープン中で、クローズトモ  
ールド法の場合にはプレス中で加熱することによ  
つて促進される。硬化時間及び温度は実施例で特  
定した通りである。実施例で報告されている。"ポ  
ット・ライフ"は混合の開始から混合物の粘度が  
高くなつて鋳型に注加出来なくなるまでに経過す  
る時間である。

実施例1〜3は2-クロルアニリンを単独アミ  
ンとして使用するのを示し、実施例4は2-クロ  
ルアニリンと2-トルイジンの混合物の使用を示  
している。実施例5は実施例3の組成物をフォー  
ムの硬化用に使用するのを示している。

#### 実施例 1

2-クロルアニリン (51.0部)、9.7%硫酸\*

#### ASTM

D-412	引張り強度、%	401
D-412	モジュラス、300%、%	155
D-412	破断時そり、%	3
D-470	引裂き強度、D-470%	625
D-676	硬度、デューロメーター (Durometer) A	87
D-395	圧縮変形B、70°C/2.2時間%	25
D-1054	バショアー (Bashore) 弾性、%	40

ASTM D-412によつて得られる圧力変  
形測定用には5.03cm/分のクロスヘッドスピ  
ードが用いられた。

#### 実施例 2

3.7%水性ホルムアルデヒドの量を205部に  
増加させること以外は実施例1の方法を繰返した。  
このことは2-クロルアニリン対ホルムアルデヒ  
ドのモル比1.5:1を与える。生成物は50°Cで  
4350 cps のブルックフィールド粘度を有し、  
そして平均分子量333を有していた。窒素に対

(450部)及び水(850部)からなる混合物  
に、35〜40°Cで攪拌しながら3.7%水性ホル  
ムアルデヒド(191部)を加えた。これらの量  
は2-クロルアニリン対ホルムアルデヒドのモル  
比1.7:1.0に相当する。30分以内に温度を  
85°Cに高め、そして85〜95°Cで4時間保つ  
た。次に反応混合物を、500部の水に360部  
の水酸化ナトリウムを含んでいる溶液中に注入し  
た。有機層を水層から分離し、そしてそれを等容  
量の熱水で洗浄した。150°C/0.5mm Hg に於  
ける蒸留により有機相から水を除き、そして次に  
濾過した。蒸留中未反応の2-クロルアニリンは  
回収されなかった。

生成物は平均分子量316を有していた。窒素  
に対する分析値は10.15%であり、そして計算  
された機能値は2.32であつた。熔融生成物を  
60°Cに冷却し、そして60°Cで攪拌すると、85  
分後に最初の結晶があらわれた。このことは、溶  
融物質の温度が60°Cになる前に結晶に沈積する  
4,4'-メチレンビス(2-クロルアニリン)  
と対照的である。

この実施例の硬化剤6.34部を60°Cに於いて  
前記のプレポリマーA50部と混合し、その後  
100°Cで3時間硬化することにより製造された  
硬化物は次の性質を有していた。

する分析値は10.4%であり、そして計算された  
機能値は24.5であつた。熔融生成物を60°Cに  
冷却しそして60°Cに於いて攪拌すると、最初の  
結晶があらわれるまで数時間かゝつた。この実施  
例の硬化剤は、特願昭44-86088号の実施  
例11及び12で記載されている方法の如き方法  
によるウレタンフォームの製造に特に有用である。

#### 実施例 3

2-クロルアニリン (51.0部)、9.7%硫酸  
(44.5部)及び水(650部)からなる混合物

9

に、40～50℃で攪拌しながら36.6%水性ホルムアルデヒド(242部)を加えた。これらの量は、 $\alpha$ -クロルアニリン対ホルムアルデヒドのモル比1.35:1.0に相当する。1時間以内に温度を85℃に高め、そして85～90℃でさらに25時間保った。次に反応混合物を、500部の水に360部の水酸化ナトリウムを含んでいる溶液中に注入した。有機層を水層から分離し、そしてそれを等容量の熱水で洗浄し、そして120℃、1mmHgにおける蒸留により乾燥し、次に濾過した。10蒸留中、 $\alpha$ -クロルアニリンは得られなかった。

生成物は75℃で1270 cpsのブルックフィールド粘度を有し、そして平均分子量は367であつた。窒素に対する分析値は10.2%であり、そして計算された機能値は2.67であつた。この15生成物は数ヶ月間室温で放置しておいても結晶化の徴候を何ら示さなかつた。

#### 実施例 4

2-クロルアニリン(382.5部)、 $\alpha$ -トリイジン(107部)、97%硫酸(455部)及20び水(650部)からなる混合物に、36.6%の水性ホルムアルデヒド(198部)を40～50℃に於いて攪拌しながら加えた。これらの量は、 $\alpha$ -トリイジン対2-クロルアニリンのモル比1:3及び全モノアミン対ホルムアルデヒドのモル比1.6525:1に相当した。次に温度を1時間以内に85℃に高め、そして反応物質を85～90℃で2時間保った。400部の水中に360部の水酸化ナトリウムを含んでいる溶液を加えることにより反応物質を中和した。有機層を分離し、そして90℃30に於いて1000部の水で2回洗浄した。1mmHgの圧力下で120℃に加熱することにより有機層を乾燥させ、そして濾過した。モノアミンは回収されなかつた。

生成物は50℃に於いて5700 cpsのブルックフィールド粘度を有しており、そして平均分子量は325であつた。アミノ基窒素に対する分析値は10.6%であり、そして計算された機能値は2.46であつた。

室温で12週間放置した後にも結晶化の徴候を40何ら示さなかつた。これは特願昭44-8608号の実施例11及び12で記載された方法によるウレタンフォームの製造によるウレタンフォームの製造に於いて特に有用である。

10

#### 実施例、5

下記の実施例を使用してパッチ式ワン・ショット法により半硬質フォームを実施例3の生成物から製造した。

#### 混合物 1

プロピレンオキシドをグリセリンと反応させ、エチレンオキシドでキャップして第1級水酸基を与えることによつて製造された、数平均分子量4500、水酸基数38のポリプロピレンエーテルトリオール。〔「ボラノール(Voranol)」OP-4601として市販されている。〕

100部

ポリジメチルシロキサン、50  
センチストーク級

1部

トリエチレンジアミン、ジプロピレングリコール中に33%

1.5部

ジブチル錫ジラウレート

0.1部

実施例3のアミン混合物

21.6部

#### 混合物 2

トリレンジイソシアネート混合物

(80%2,4-, 20%2,6-) 20.4部

フルオルトリクロルメタン

10部

混合物1を43～44℃に加熱し、そして混合物2を(室温に於いて)混合物1に加え、そして全物質を約6秒間激しく攪拌し、次に型に注入し、発泡させた。生成したフォームの密度及び応力歪性は特願昭44-86088号の実施例11と12で製造されたフォームのものと同様であつた。フォーム生成速度及び粘性のない状態に硬化する速度は実施例11及び12で使用されたアミン混合物を用いたとき観察された速度よりいくらかゆつくりであつた。製造されたフォームは実施例11及び12で製造されたフォームでみられたと同様に平滑で粘着性のある表面でおおわれていた。

12

からなる場合には該比は1.8 : 1を越えない、ことを特徴とするポリウレタン組成物の製造方法。

2 膨脹剤の存在下に該アミン硬化剤を用いてイソシアネート末端プレポリマー又はポリイソシアネートとポリオールとの混合物を硬化せしめ、それによりポリウレタンフォームを得ることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

10 ⑤引用文献

特 公 昭 4 3 - 1 9 0 4 0

特 公 昭 4 4 - 9 4 0 0